

ROYAUME DE BELGIQUE 641607

N° 641.607



Classification Internationale  
804d-Dobl  
Brevet non en lecture le  
22-8-1964

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE

## BREVET DE PERFECTIONNEMENT

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la protection de l'Industrie;

Vu le procès-verbal dressé le 20 décembre 1963 à 15 h 15  
au greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

### ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite CIBA SOCIETE ANONYME,  
à Bâle (Suisse),  
repr. par l'Office Parette (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet de perfectionnement pour : Nouveaux azolyl-thiophènes utilisables comme éclaircissants optiques et procédé pour les préparer,

brevetés en sa faveur le 18 juillet 1962 sous le n° 620.372, perfectionnement qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Suisse le 21 décembre 1962.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exacuitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémento descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 22 juin 1964.

PAR DÉLÉCATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS

BEST AVAILABLE COPY

MÉMOIRE DESCRIPTIF  
DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE DE  
BREVET

DE PERFECTIONNEMENT

641607

Case 4888/2/E/B

FORMÉE PAR LA SOCIÉTÉ DITE: BELOÏQUE

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

POUR:

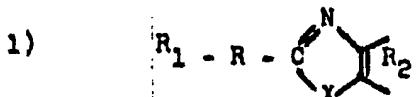
DEMANDE DE BREVET DE PERFECTIONNEMENT AU BREVET  
PRINCIPAL BELGE No. 620372 du 18 juillet 1962

Nouveaux azolyl-thiophènes utilisables comme  
éclaircissants optiques et procédé pour les préparer.

Faisant l'objet d'une première demande de brevet déposée  
en SUISSE, le  
21 décembre 1962

La présente invention constitue un perfectionnement du brevet principal précité et a pour objet de nouveaux azolyl-thiophènes utilisables comme éclaircissants optiques et le procédé pour les préparer. Ces composés correspondent à la formule

- 2 -



dans laquelle  $R_1$  est un reste benzénique ou naphthalénique et  $R$  un reste thiophénique lié en position 2 à  $R_1$  et en position 5 à l'anneau azolique,  $X$  représente le complément de l'anneau azolique et  $R_2$  un reste benzénique ou naphthalénique condensé avec l'anneau azolique de la manière indiquée par les traits de valence.

La demanderesse a découvert que parmi ces composés sont particulièrement précieux ceux qui comportent au moins un groupe carboxylique contenant de l'oxygène, lié directement à un atome de carbone d'un cycle hexagonal aromatique et éventuellement modifié fonctionnellement.

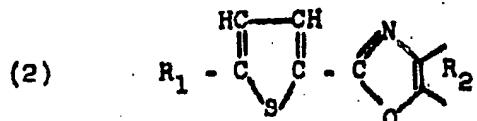
Ce groupe carboxylique peut être un groupe carboxylique libre ou modifié fonctionnellement, mais il doit, dans ce cas, également contenir un atome d'oxygène oxo. Parmi les groupes carboxyliques modifiés fonctionnellement, on cite surtout les groupes de carboxyesters et parmi ces derniers les groupes alkylesters et parmi ces derniers aussi les groupes alkényl-, aryl- et aralkyl-esters. En outre, on signale les groupes carboxyamidiques et les groupes carboxyhydrazides, dont dans les deux cas les atomes d'azote peuvent encore porter des substituants supplémentaires. Les groupes carboxyliques éventuellement modifiés fonctionnellement sont, par exemple, liés de préférence au reste  $R_2$ , du fait que de tels composés sont facilement accessibles.

Les composés azolyl-thiophéniques du brevet principal peuvent également être constitués par les compo-

- 3 -

sés imidazolyl-thiophéniques, thiazolyl-thiophéniques ou de préférence oxazolyl-thiophéniques conformes à la présente invention. On mentionne de préférence les composés oxazolyl-thiophéniques ayant la formule

5



10

où  $R_1$  et  $R_2$  ont la signification déjà indiquée et le reste  $R_2$  comporte un groupe carboxylique, carboxyester, carboxamide ou carboxy hydrazide lié directement au noyau benzénique. En plus de ce groupe, le reste  $R_2$  peut encore porter des substituants supplémentaires, surtout des groupes alkyl. Il en résulte que le reste  $R_2$  correspond avantageusement à la formule

15

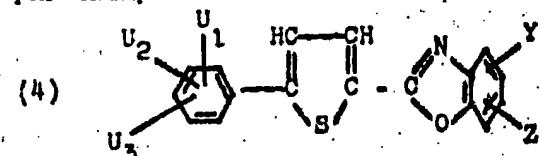


20

où  $Y$  est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl avec au plus 4 atomes de carbone et  $Z$  un groupe carboxy, carboxamide ou carboxyester.

25

Le reste  $R_1$  peut également porter des substituants, ce qui fait que les composés azolyl-thiophéniques répondent par exemple à la formule



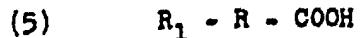
30

dans laquelle  $U_1$  et  $U_2$  indiquent des atomes d'hydrogène ou d'halogène, ou des groupes alkyl ou alkoxy à 1 à 4 atomes de carbone,  $U_3$  un atome d'hydrogène ou un groupe alkoxy à 1 à 4 atomes de carbone,  $Y$  un atome d'hydrogène

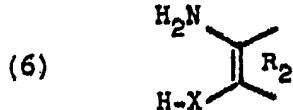
- 4 -

ou un groupe alkyl à 1 à 4 atomes de carbone et 2 un groupe carboxy, carboxyamide ou carboxyester.

Les composés azolyl-thiophéniques ayant la formule (1) peuvent être obtenus selon des procédés habituels et connus. Ceux qui portent dans le reste R<sub>2</sub> le groupe carboxylique éventuellement modifié peuvent être préparés en faisant réagir des acides monocarboxyliques de formule



à des températures élevées et de préférence en présence de catalyseurs, sur des composés aminés de formule



où R<sub>1</sub>, R, R<sub>2</sub> et X ont la signification déjà indiquée et R<sub>2</sub> renferme un groupe carboxyester, puis en saponifiant éventuellement le groupe carboxyester dans les produits résultants et/ou en le transformant en un autre groupe carboxylique modifié fonctionnellement.

Les matières de départ, constituées dans ce cas par des acides monocarboxyliques ayant la formule (5) et des amino-carboxyesters ayant la formule (6), sont ou bien des composés connus ou peuvent être obtenues selon des procédés connus. Les diverses réactions peuvent être effectuées selon les indications du brevet principal précité. On obtient dans ce cas tout d'abord des esters, de préférence des alkylesters avec des groupes alkyl de poids moléculaire faible, par exemple des méthylesters. On peut soumettre ces derniers à une trans-estérification ou les saponifier et obtenir à partir des acides carboxyliques libres ainsi préparés, de la manière habituelle, les

- 5 -

halogénures des acides et à partir de ces derniers les amides ou les hydrazides correspondants

On peut utiliser les composés azolyl-thiophéniques conformes à l'invention dans les mêmes applications que ceux du brevet principal. Ils conviennent cependant surtout comme agents d'éclaircissement optique pour des fibres synthétiques, surtout des fibres de polyesters et de polyamides. Les nouveaux composés azolyl-thiophéniques peuvent aussi être incorporés aux mélanges réactionnels avant ou pendant la polycondensation ou la polymérisation aboutissant à des polyesters et des polyamides.

Dans les exemples non limitatifs ci-après, les parties et pour-cent s'entendent, sauf mention contraire, en poids.

EXEMPLE 1

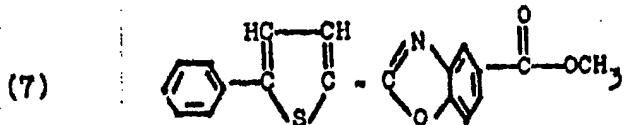
On agite 51 parties d'acide 5-phénylthiophène-2-carboxylique, 40 parties de 4-hydroxy-3-aminobenzène-1-carboxyméthylester et 2 parties d'acide borique dans un courant d'azote, en présence de 150 parties en volume de diéthylèneglycol-diéthyléther. En l'espace d'une heure, on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à 185 - 190°C, ce qui produit une solution foncée et trouble et un dégagement d'eau. On agite le mélange pendant 1 à 2 heures à cette température, puis on élimine le solvant par une distillation lente. Le mélange réactionnel se transforme en une masse fondue foncée et trouble qu'on agite encore 2 heures à 260°C. On laisse refroidir, on dissout la masse figée dans 1000 parties en volume de diméthylformamide chaud, on sépare le résidu insoluble par filtration, on concentre le filtrat fortement et on précipite le produit

641607

- 6 -

réactionnel à l'aide de méthanol. Après refroidissement, on isole le précipité par filtration à la trompe, on le presse fortement et on le lave avec de l'alcool méthylique.

On cristallise le résidu dans du dioxane et on obtient environ 50 parties d'une poudre beige clair ayant la formule

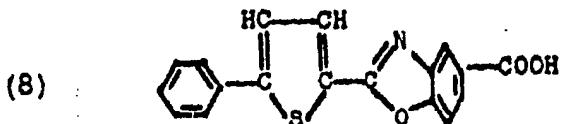


de point de fusion 178 - 180°C. Par plusieurs cristallisations répétées dans du dioxane et décoloration au charbon actif, on obtient des petites aiguilles pratiquement incolores de point de fusion 194 - 195°C.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S Calculé: C = 68,04%; H = 3,91%; N = 4,18%

Trouvé : C = 67,95%; H = 3,96%; N = 4,11%.

On fait bouillir au reflux pendant 24 heures 33,5 parties du composé de formule (7) avec 40 parties d'hydroxyde de sodium, 100 parties d'eau et 400 parties en volume d'éthanol. On dilue ensuite le tout avec 500 parties d'eau et on distille l'éthanol par aspiration sous vide. Après acidification du mélange, on sépare le précipité par filtration et on le lave jusqu'à ce que le filtrat s'écoule neutre. On obtient ainsi environ 27 parties d'une poudre brune. Le composé, recristallisé plusieurs fois dans du dichlorobenzène, répond à la formule



et constitue une poudre jaunâtre fondant à 281 - 283,5°C.

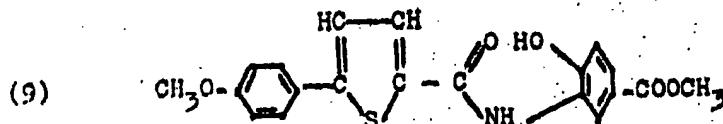
- 7 -

$C_{18}H_{11}NO_3S$  Calculé : C = 67,28%; H = 3,45%; N = 4,36%  
 Trouvé : C = 67,26%; H = 3,50%; N = 4,34%.

EXEMPLE 2

On fait bouillir au reflux pendant 12 heures  
 5        30 parties d'acide 5-(4'-méthoxyphényl)-thiophène-2-  
           carboxylique en présence de 100 parties de chlorure de  
           thionyle, temps pendant lequel il se dégage de l'acide  
           chlorhydrique avec formation progressive d'une solution  
           limpide. Après cela, on évapore sous vide le chlorure  
 10        de thionyle en excès. On dissout le chlorure d'acide  
           restant dans 400 parties en volume de xylène sec, on ajoute  
           à la température ordinaire 21,4 parties de 4-hydroxy-3-  
           éminobenzoyl-méthylester finement pulvérisé, tout en  
           chauffant à la température du reflux, avec un nouveau  
 15        dégagement d'acide chlorhydrique. Après chauffage au reflux  
           de 24 heures, on laisse refroidir le mélange, on sépare  
           le produit par filtration à la trompe et on le lave avec  
           du méthanol. Après séchage, on obtient environ 37 parties  
           d'une poudre beige clair répondant à la formule

20



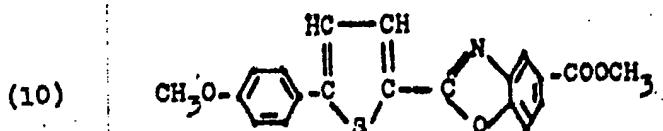
qui fond à 258 - 260°C.

On broie 37 parties du composé de formule (9)  
 25        avec 1,5 partie d'acide borique et on chauffe le produit  
           pendant 1 heure à 230 - 240°C dans un courant d'azote,  
           avec dégagement d'eau et formation d'une masse en fusion  
           foncée. On laisse refroidir, on dissout le produit figé  
           dans du chlorure de méthylène, on filtre la solution sur  
 30        200 parties d'oxyde d'aluminium activé et on lave celui-ci

- 8 -

avec du chlorure de méthylène. Après cela, on évapore la solution jusqu'à siccité et on cristallise le produit dans de l'acétone. Après séchage, on obtient environ 16 parties d'un composé ayant la formule

5



constituant des petites aiguilles jaune clair fondant à 179 - 180°C. Le produit distillé sous vide poussé pour l'analyse fond à 184 - 185°C.

10

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$  Calculé: C = 65,74%; H = 4,14%; N = 3,83%

!

Trouvé : C = 65,44%; H = 4,04%; N = 3,75%.

15

On fait bouillir pendant 2 heures au reflux

6,7 parties du composé (10) dans une solution de 2,2

20

parties d'hydroxyde de sodium dans 50 parties d'eau et

50 parties en volume de méthanol, ce qui donne naissance à une suspension épaisse de couleur jaune clair. On isole

le produit par filtration à la trompe et on le lave avec

de l'eau. On remet le produit en suspension dans 150

25

parties en volume de diméthylformamide, on acidifie avec

de l'acide acétique dilué, on sépare par filtration à

la trompe le précipité jaune clair et on le lave avec de

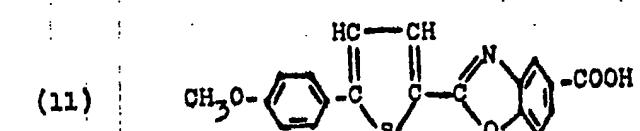
l'eau jusqu'à neutralité. Après recristallisation dans

une grande quantité d'acétone, on obtient environ 4 par-

30

ties d'une poudre cristalline jaune clair du composé ayant

la formule



30

qui fond à 291 - 292°C. Le produit préparé pour l'analyse

//

- 9 -

par sublimation dans un vide poussé fond à 293 - 294°C.

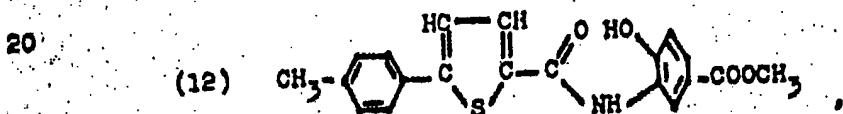
$C_{19}H_{13}NO_4S$  Calculé : C = 64,95%; H = 3,73%; N = 3,99%

Trouvé : C = 64,64%; H = 3,62%; N = 4,21%.

### EXEMPLE 3

On fait bouillir au reflux pendant 12 heures 4 parties d'acide 5-(4'-méthylphényl-)thiophène-2-carboxylique avec 20 parties en volume de chlorure de thionyle, ce qui produit un dégagement d'acide chlorhydrique et la formation d'une solution limpide. On évapore ensuite sous vide le chlorure de thionyle en excès. On dissout le résidu jaune dans 100 parties en volume de xylène sec et on ajoute 3,1 parties de 4-hydroxy-3-amino-1-benzoyl-méthylester. On chauffe le tout jusqu'au reflux, ce qui produit un dégagement d'acide chlorhydrique, qui cesse après 18 heures. On refroidit le produit jusqu'à la température ordinaire, on le sépare par filtration à la trompe et on le lave avec du méthanol.

Après séchage, on obtient environ 4 parties d'une poudre brun clair du composé ayant la formule



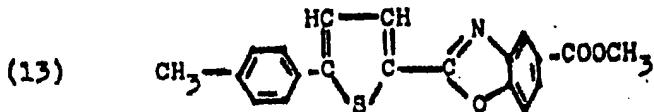
point de fusion 274 - 276°C.

On chauffe 4 parties du composé (12) avec 0,2 partie d'acide borique et 3 parties en volume de triéthyléneglycol-diméthyléther dans un courant d'azote pendant 1 heure 1/2 à 230 - 235°C, avec obtention d'une solution foncée. On laisse refroidir et on dilue avec une petite quantité de méthanol; puis on sépare le produit à la trompe et on le sèche. On obtient environ 2 parties du

641607

- 10 -

composé ayant la formule

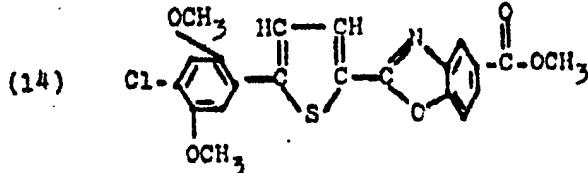


sous forme d'une poudre beige clair de point de fusion de  
168 - 170°C. Par recristallisation dans un mélange de  
toluène/méthanol et décoloration avec du charbon actif,  
on obtient de petites aiguilles incolores ayant un point  
de fusion de 175 - 176°C.

$C_{20}H_{15}NO_3S$  Calculé: C = 68,75%; H = 4,33%; N = 4,01%

Trouvé : C = 68,74%; H = 4,34%; N = 4,14%.

Si on remplace dans l'exemple ci-dessus l'acide  
5-(4'-méthylphényle)-thiophène-2-carboxylique par une  
quantité équivalente de l'acide 5-(4'-chloro-2',5'-dimé-  
thoxy)-thiophène-2-carboxylique et si on opère la condens-  
sation de la même façon, on obtient avec un rendement et  
une pureté similaires le composé de formule



sous forme de petites aiguilles jaunes qui cristallisent  
dans le dioxane avec un point de fusion de 228 - 229°C.

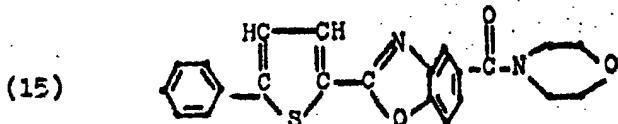
$C_{21}H_{16}NO_5SCl$  Calculé: C = 58,68%; H = 3,75%; N = 3,26%

Trouvé : C = 58,24%; H = 3,76%; N = 3,28%.

- 11 -

EXEMPLE 4

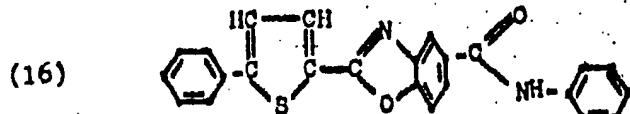
On fait bouillir au reflux pendant 12 heures  
 9,6 parties du composé (8) en présence de 30 parties en  
 volume de chlorure de thionyle, ce qui produit un dégagement  
 5 d'acide chlorhydrique et la formation d'une solution.  
 Après cela, on évapore sous vide le chlorure de thionyle  
 en excès. On ajoute au résidu solide 30 parties en volume  
 10 de pyridine sèche et on introduit dans la suspension  
 obtenue, avec refroidissement, 4,5 parties de morpholine.  
 Après cela, on chauffe le tout pendant 3 heures à l'ébullition.  
 15 Après refroidissement, on dilue avec 50 parties en  
 volume de méthanol, on sépare le produit à la trompe et  
 on le lave avec du méthanol. Deux recristallisations dans  
 de l'éthanol avec décoloration par du charbon actif four-  
 nissent environ 7,2 parties du composé de formule



représentant des paillettes jaunâtres d'un point de fusion  
 20 de 189,5 - 190,5°C.

$C_{22}H_{18}N_2O_3S$  Calculé : C = 67,67%; H = 4,65%; N = 7,17%  
 Trouvé : C = 67,38%; H = 4,83%; N = 7,26%.

Si on remplace dans le présent exemple la mor-  
 pholine par une quantité équimoléculaire d'aniline et si  
 25 on effectue la condensation dans les mêmes conditions, on  
 obtient avec une pureté approximativement identique et avec  
 le même rendement le composé de formule



- 18 -

sous forme de paillettes blanches cristallisant dans le dioxane et ayant un point de fusion de 240 - 241°C.

$C_{84}H_{16}N_2O_2S$  Calculé : C = 72,71%; H = 4,97%; N = 7,07%

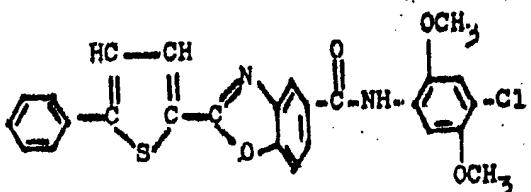
Trouvé : C = 72,62%; H = 4,96%; N = 6,96%.

5

Si on utilise dans la condensation, à la place de la morpholine, la 4-chloro-2,5-diméthoxyaniline, on obtient le composé de formule

10

(17)



sous forme d'une poudre cristalline incolore, cristallisant dans le benzène avec un point de fusion de 200-201°C.

15

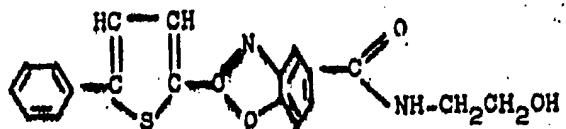
$C_{26}H_{19}N_2O_4SCl$  Calculé : C = 63,61%; H = 3,90%; N = 5,71%

Trouvé : C = 63,79%; H = 3,86%; N = 5,61%.

Si on procède à la condensation en utilisant le 1-hydroxy-2-amino-éthane, on obtient le composé de formule

20

(18)



25

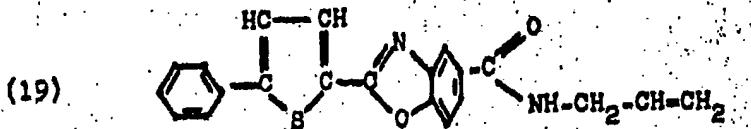
sous forme d'un précipité cristallin incolore, cristallisant dans l'éthanol avec un point de fusion de 217,5 - 218°C.

$C_{20}H_{16}N_2O_3S$  Calculé : C = 65,92%; H = 4,63%; N = 7,69%

Trouvé : C = 65,91%; H = 4,61%; N = 7,85%.

Quand on met en œuvre l'allylamine pour la condensation, on obtient un composé de formule

- 13 -



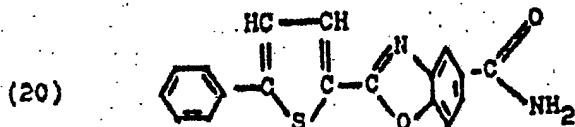
sous forme de prismes jaunâtres cristallisant dans le dioxane avec un point de fusion de 222 - 223°C.

$C_{21}H_{16}N_2O_2S$  Calculé : C = 69,98%; H = 4,47%; N = 7,77%

Trouvé : C = 69,71%; H = 4,50%; N = 7,91%.

#### EXEMPLE 5

On fait bouillir au reflux 10 parties du composé de formule (8) en présence de 30 parties en volume de chlorure de thionyle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique gazeux. Après élimination du chlorure de thionyle en excès par distillation sous vide, on dissout le résidu solide dans 75 parties en volume de chlorure de méthylène sec et on introduit en agitant de l'ammoniac gazeux, ce qui fait précipiter l'amide sous forme d'une poudre fine. On évapore le tout à siccité, on pulvérise le résidu et on l'épuise avec de l'eau bouillante. La cristallisation du produit dans un mélange de dioxane et d'acétate d'éthyle fournit environ 8 parties d'une poudre cristalline beige clair du composé ayant la formule



de point de fusion 238 - 240°C. Une deuxième recristallisation dans le mélange dioxane/acétate d'éthyle donne le produit purifié pour l'analyse, qui fond à 239 - 241°C.

$C_{18}H_{12}N_2O_2S$  Calculé : C = 67,48%; H = 3,78%; N = 8,74%

Trouvé : C = 67,51%; H = 4,02%; N = 8,94%.

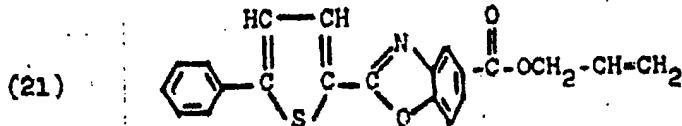
641607

- 14 -

EXEMPLE 6

On fait bouillir au reflux pendant 12 heures

32 parties du composé de formule 8 avec 100 parties en volume de chlorure de thionyle, ce qui produit un dégagement d'acide chlorhydrique gazeux et la dissolution. On évapore sous vide le chlorure de thionyle en excès et on agite le résidu solide dans 100 parties en volume de pyridine sèche. On ajoute goutte à goutte, tout en refroidissant, 10 parties d'alcool allylique et on continue à agiter le mélange encore 2 heures à 100°C. Après cela, on laisse refroidir, on verse dans de l'eau, on sépare par filtration le précipité brun et on le lave avec de l'eau. Après séchage, on dissout le produit réactionnel dans du chlorure de méthylène, on filtre la solution à travers 400 parties d'oxyde d'aluminium activé et on rince le résidu avec du chlorure de méthylène. On concentre fortement la liqueur d'élution et on précipite le produit par addition de méthanol. Après séchage, on obtient environ 28 parties du composé ayant la formule



sous forme d'un précipité cristallin jaune de point de fusion 151 - 152°C. Par cristallisation dans du cyclohexane, on obtient des aiguilles jaunes de point de fusion 155,5 - 156,5°C.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S Calculé : C = 69,79%; H = 4,18%; N = 3,88%

Trouvé : C = 70,10%; H = 4,34%; N = 3,90%.

Si, dans l'exemple ci-dessus, on remplace

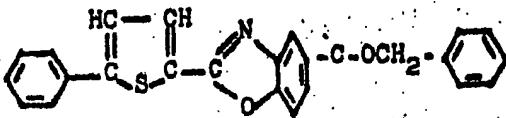
30 l'alcool allylique par de l'alcool benzylique et si

- 15 -

on effectue la condensation de manière analogue, on obtient avec un rendement et une pureté similaires le composé de formule

5

(22)



sous forme d'une poudre cristalline incolore, cristallisant dans l'acétone avec un point de fusion de 167 - 168°C.

10

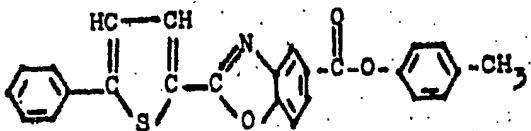
$C_{25}H_{17}NO_3S$  Calculé : C = 72,97%; H = 4,16%; N = 3,40%

Trouvé : C = 72,88%; H = 4,30%; N = 3,45%.

En utilisant le 4-hydroxy-1-méthylbenzène pour la condensation, on obtient le composé de formule

15

(23)



sous forme d'aiguilles incolores cristallisant dans un mélange de chlorobenzène/alcool, point de fusion 207,5 - 208,5°C.

20

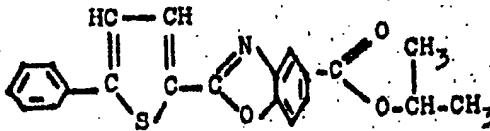
$C_{25}H_{17}NO_3S$  Calculé : C = 72,97%; H = 4,16%; N = 3,40%

Trouvé : C = 72,71%; H = 4,08%; N = 3,43%.

A partir du 2-hydroxypropane, on obtient le composé de formule

25

(24)



à l'état de poudre cristalline jaunâtre fondant à 141,5 - 142°C.

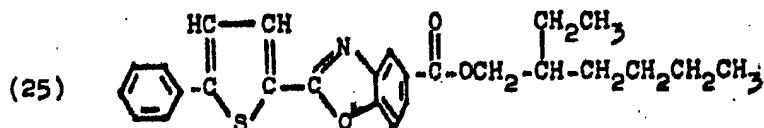
- 16 -

$C_{21}H_{17}NO_3S$  Calculé : C = 69,40%; H = 4,72%; N = 3,85%

Trouvé : C = 69,52%; H = 4,66%; N = 3,85%.

En effectuant la condensation avec le 1-hydroxy-2-éthylhexane, on obtient le composé de formule

5



sous forme de poudre cristalline incolore fondant à 147 - 148°C.

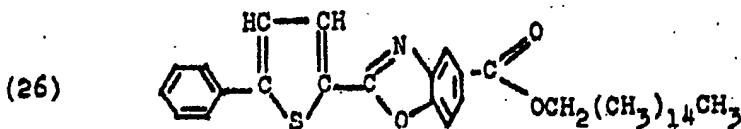
10

$C_{26}H_{27}NO_3S$  Calculé : C = 72,03%; H = 6,27%; N = 3,23%

Trouvé : C = 71,88%; H = 5,93%; N = 3,51%.

La condensation effectuée avec le 1-hydroxyhexadécane fournit le composé de formule

15



à l'état de poudre cristalline incolore, point de fusion 106 - 108°C.

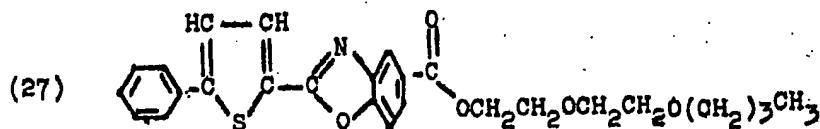
20

$C_{34}H_{43}NO_3S$  Calculé : C = 74,82%; H = 7,84%; N = 2,57%

Trouvé : C = 74,78%; H = 7,99%; N = 2,52%.

Si on effectue la condensation avec le diéthylèneglycol-mono-n-butyléther, on obtient le composé de formule

25



fournissant dans le mélange chlorure de méthylène/éther de pétrole un précipité cireux incolore.

30

$C_{26}H_{27}NO_5S$  Calculé : C = 67,08%; H = 5,85%; N = 3,01%

Trouvé : C = 67,01%; H = 5,86%; N = 2,98%.

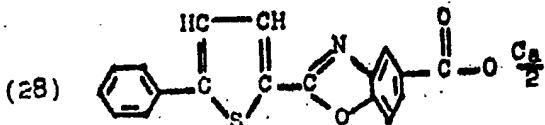
- 17 -

EXEMPLE 7

On ajoute à une suspension de 0,95 partie d'hydroxyde de calcium dans 500 parties d'eau 8 parties du composé finement broyé de formule (8) et on agite le tout pendant 6 heures à 80 - 85°C. Après cela, on laisse refroidir, on sépare le produit par filtration à la trompe à la température ordinaire et on le lave à froid avec de l'eau... En agitant brièvement le produit dans 200 parties en volume de dioxane bouillant, on peut éliminer l'acide carboxylique libre restant. On sépare le résidu par filtration à chaud et on le lave avec un peu de dioxane chaud.

Après séchage, on obtient environ 7,9 parties du composé ayant la formule

15



sous forme d'une poudre jaunâtre, qui n'est pas fondue à 320°C.

20

EXEMPLE 8

25

On mélange intimement 100 parties de granules du polyester obtenu à partir du polytéraphthaloyl-éthylène-glycol-ester avec 0,05 à 0,1 partie du composé de formule (8) et on fait fondre le produit à 285°C en le brassant.

Après filage de cette masse à travers des buses habituelles, on obtient des fibres de polyester présentant un éclaircissement optique prononcé.

30

On peut incorporer le composé ayant la formule (8) au mélange réactionnel également avant ou pendant la polycondensation fournissant le polyester.

641607

- 18 -

On obtient des effets d'éclaircissement optique similaires en utilisant, à la place du composé ayant la formule (8), l'un des composés de formules (7), (10), (11) et (13) à (28).

EXEMPLE 9.

On mélange dans un tambour pendant 12 heures 10.000 parties d'un polyamide obtenu de façon connue à partir de l'hexaméthylénediamine-adipate, pris sous forme de copeaux, avec 30 parties de dioxyde de titane (rutile) et 10 parties du composé ayant la formule (8). On fait fondre les copeaux ainsi traités après avoir chassé l'oxygène de l'air au moyen de vapeur surchauffée, dans une marmite chauffée à l'huile ou à la vapeur de diphenyle à 300 - 310°C et on agite le mélange pendant une demi-heure. On extrude ensuite la masse en fusion sous une pression d'azote de 5 atm à travers une buse de filage et on enroule sur une bobine le filament refroidi qu'on obtient. Les fils de ce genre présentent un effet d'éclaircissement optique excellent qui résiste à la thermofixation et qui possède une bonne solidité au lavage et à la lumière.

La composé ayant la formule (8) peut être aussi incorporé au mélange réactionnel avant ou pendant la polycondensation fournissant le polyamide.

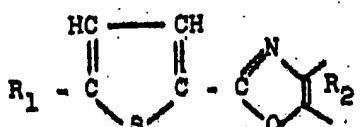
Su on utilise, à la place du composé de formule (8), l'un des composés (7), (10), (11) et (13) à (28), on obtient des effets d'éclaircissement similaires.

Reven d i c a t i o n s .

La présente invention constitue un perfectionnement du brevet principal précité et a pour objet:

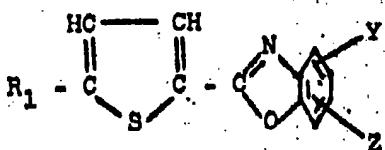
A - A titre de produits industriels nouveaux des azolyl-thiophènes utilisables comme éclaircissants optiques, caractérisés par le fait qu'ils comportent au moins un groupe carboxylique contenant de l'oxygène, lié directement à un atome de carbone d'un cycle hexagonal aromatique et éventuellement modifié fonctionnellement; ces composés peuvent en outre présenter les caractéristiques suivantes:

1°- ils répondent à la formule générale



dans laquelle  $\text{R}_1$  est un reste benzénique et  $\text{R}_2$  un reste benzénique greffé par condensation sur le noyau d'oxazol selon les traits de valence indiqués, ledit reste  $\text{R}_2$  comportant un groupe carboxylique, carboxyester, carboxyamide ou carboxyhydrazide lié directement au noyau benzénique;

2°- ces composés présentent la formule

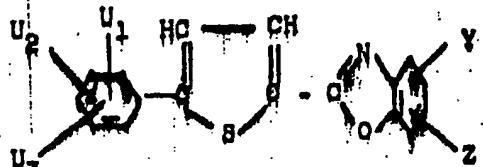


dans laquelle  $\text{R}_1$  est un reste benzénique, Y un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl avec au plus 4 atomes de carbone et Z un groupe carboxylique, carboxyamide ou carboxyester;

• 20 •

## 3° - Les composés correspondent à la formule

5

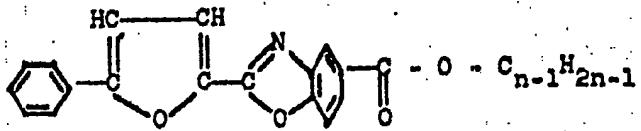


10

dans laquelle  $U_1$  et  $U_2$  sont des atomes d'hydrogène, des atomes d'halogène, des groupes alkyl ou alkoxy à 1 à 4 atomes de carbone,  $U_3$  indique un atome d'hydrogène ou un groupe alkoxy à 1 à 4 atomes de carbone,  $Y$  un atome d'hydrogène ou un groupe alkyl à 1 à 4 atomes de carbone et  $Z$  un groupe carboxylique, carboxyamidique ou carboxyester;

## 4° - les composés présentent la formule

15.



20

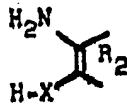
où  $n$  est un nombre entier au plus égal à 17;

B - Un procédé de préparation de composés azolyl-thiophéniques, caractérisé par le fait qu'on fait réagir des acides monocarboxyliques de formule



25

où  $R_1$  représente un reste benzénique ou naphtalénique et  $R$  indique un reste de thiophène lié en position 2 à  $R_1$  et en position 5 au groupe carboxylique, sur des composés amides de formule



30

où  $R_2$  représente un reste benzénique ou naphtalénique contenant un groupe carboxyester, puis par le fait qu'éventuellement on saponifie dans les produits obtenus le groupe carboxyester ou on le transforme en un autre

f

641607

- 21 -

groupe carboxylique modifié fonctionnellement;

C - L'utilisation des composés azolyl-thiophéniques, tels que définis sous A, à titre d'agents d'éclaircissement optique, en particulier par incorporation à des polyamides ou des polyesters avant ou pendant la polycondensation ou, respectivement, la polymérisation.

Bruxelles, le 20 décembre 1963,

Par procuration de la Société dite:

CIBA SOCIETE ANONYME

Pr. Office PARETTE (Fred.Maes).

Mémoire descriptif

VINOT-ET-UNE PAGES

*Jan Lombaert*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**